

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7037157号

(P7037157)

(45)発行日 令和4年3月16日(2022.3.16)

(24)登録日 令和4年3月8日(2022.3.8)

(51)国際特許分類

F I

C 0 4 B 38/00 (2006.01)

C 0 4 B 38/00 3 0 3 Z

A 6 1 F 2/28 (2006.01)

C 0 4 B 38/00 3 0 4 Z

A 6 1 L 27/10 (2006.01)

A 6 1 F 2/28

A 6 1 L 27/56 (2006.01)

A 6 1 L 27/10

A 6 1 L 27/56

請求項の数 5 (全22頁)

(21)出願番号 特願2019-104303(P2019-104303)

(22)出願日 令和1年6月4日(2019.6.4)

(65)公開番号 特開2020-196649(P2020-196649

A)

(43)公開日 令和2年12月10日(2020.12.10)

審査請求日 令和3年6月29日(2021.6.29)

早期審査対象出願

(73)特許権者 598163064

学校法人千葉工業大学

千葉県習志野市津田沼 2 - 1 7 - 1

(73)特許権者 390029148

大王製紙株式会社

愛媛県四国中央市三島紙屋町 2 番 6 0 号

(74)代理人 110002321

特許業務法人永井国際特許事務所

(72)発明者 橋本 和明

千葉県習志野市津田沼 2 - 1 7 - 1 学

校法人千葉工業大学内

(72)発明者 大川 淳也

愛媛県四国中央市三島紙屋町 5 番 1 号

大王製紙株式会社内

(72)発明者 佐々木 寛人

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔質セラミックス及び多孔質セラミックスの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気孔を有するセラミックスであり、

前記気孔として開気孔と閉気孔を有し、

前記開気孔として、孔径 2 0 ~ 6 0 0 μ m の範囲内にある大径の開気孔と、孔径 1 . 0 μ

m 以下の範囲内にある微小径の開気孔とをそれぞれ多数有し、

前記セラミックスの全体に亘って、前記大径の開気孔が分布し、

前記気孔に占める前記開気孔の割合が 9 0 % 以上である、

ことを特徴とする多孔質セラミックス。

【請求項 2】

気孔率が 4 0 ~ 9 0 % である、

請求項 1 に記載の多孔質セラミックス。

【請求項 3】

前記気孔として、さらに孔径 1 . 0 超 ~ 1 0 . 0 μ m の範囲内にある小径の開気孔を多数

有する、

請求項 1 に記載の多孔質セラミックス。

【請求項 4】

セラミックス原料及び気泡助剤を混合して混合物を得る工程と、

前記混合物に気泡剤を添加して気泡形成体を形成する工程と、

前記気泡形成体を焼結して、開気孔を多数有するセラミックスを得る工程とを有し、

前記気泡助剤が、セルロースナノファイバー、及び平均繊維幅 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ のセルロース繊維の少なくともいずれか一方である、
ことを特徴とする多孔質セラミックスの製造方法。

【請求項 5】

前記混合物は前記セラミックス原料 100 質量部及び前記気泡助剤 1 ~ 200 質量部を混合して得るものである、

請求項 4 に記載の多孔質セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、骨補填材等として利用可能な多孔質セラミックスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

骨補填材等に利用する多孔質セラミックスの製法例に、 β -リン酸カルシウムを原料として用い、発泡成形後、乾燥させ、焼結して形成する製法がある。この製法では、気孔の大きさが $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ の多孔質セラミックスが製造される（特許文献 1）。この製法に従うと、気孔は、発泡した気泡を焼結させて形成することになる。

発泡形成の過程では大小さまざまな径が形成されるが、乾燥が完了するまでの過程において小径の気孔が合一して大径の気孔になったり、大径の気泡は発泡形成体の上部に浮き上がって破泡したりする。

よって、大径の気孔は、形成された多孔質セラミックス全体に亘って均一に分布するのではなく、多孔質セラミックスの上部に多く分布することになる。結果、形成された多孔質セラミックスは、気孔径分布が偏ったものとなる。

一方、特許文献 2 では、気孔が全体に均一に分布した多孔質セラミックスを提案している。具体的には、骨補填材等の多孔質セラミックスとして、「 $0.05 \sim 1.3 \text{ mm}$ の微細な連続した空孔が全体に亘って均一に分布」したリン酸カルシウム多孔体を提案している。このリン酸カルシウム多孔体は、「ハイドロキシアパタイト微粉末又は β -トリカルシウムフォスフェート微粉末に解膠剤を加え、更に起泡剤を添加」することで製造することができるとされている。

【0003】

ところで、骨補填材、特に、微小気孔とこれよりも相対的に大径である大気孔を有し、大気孔が実質均一に分布する多孔質状の骨補填材は、一定の需要がある。大気孔は細胞伸展の良好な足場となり、微小気孔は薬剤や組織液の侵入、固定化などに関与し、微小気孔が存在しないと骨形成が遅れるとされている。また、骨補填材の気孔径分布、特に大気孔の分布に偏りがあると、骨補填材への細胞や血管の侵入がスムーズになされないおそれがあり、骨欠損の修復が遅れる原因となる。

【0004】

これらの観点より、気孔分布の偏った多孔質セラミックスや、「 $0.05 \sim 1.3 \text{ mm}$ の微細な連続した空孔が全体に亘って均一に分布」する多孔質セラミックスでは、上記需要に即しない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開 2002 - 282285 号公報

特開昭 63 - 40782 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする主たる課題は、骨補填材等の需要にも即する多孔質セラミックスを提供することにある。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するための態様は、次のとおりである。

【0008】

<第1の態様>

気孔を有するセラミックスであり、

前記気孔として開気孔と閉気孔を有し、

前記開気孔として、孔径20～600 μm の範囲内にある大径の開気孔と、孔径1.0 μm 以下の範囲内にある微小径の開気孔とをそれぞれ多数有し、

前記セラミックスの全体に亘って、実質均一に前記大径の開気孔が分布している、

ことを特徴とする多孔質セラミックス。

10

【0009】

<第2の態様>

第1の態様に加え、

気孔率が40～90%である、

多孔質セラミックス。

【0010】

<第3の態様>

第1の態様に加え、

前記気孔に占める前記開気孔の割合が80%以上である、

多孔質セラミックス。

20

【0011】

<第4の態様>

第1の態様に加え、

前記気孔として、さらに孔径1.0超～10.0 μm の範囲内にある小径の開気孔を多数有する、多孔質セラミックス。

【0012】

<第5の態様>

セラミックス原料及び気泡助剤を混合して混合物を得る工程と、

前記混合物に気泡剤を添加して気泡形成体を形成する工程と、

前記気泡形成体を焼結して、開気孔を多数有するセラミックスを得る工程と、

を有することを特徴とする多孔質セラミックスの製造方法。

30

【0013】

<第6の態様>

第5の態様に加え、

前記混合物は、前記セラミックス原料100質量部及び前記気泡助剤1～200質量部を混合して得るものである、

多孔質セラミックスの製造方法。

【0014】

<第7の態様>

第5の態様に加え、

前記気泡助剤が、平均繊維幅0.5～50 μm のセルロース繊維及び、セルロースナノファイバーの少なくともいずれか一方である、

多孔質セラミックスの製造方法。

40

【0015】

(主な作用効果)

本発明によると、孔径が異なる複数種の空孔(気孔)を必要とする多孔質セラミックスの需要に即する。具体的には、例えば、骨補填材であれば、大径の開気孔と、微小径の開気孔とが併存する多孔質セラミックスや、大径の開気孔が実質均一に分布する多孔質セラミックスの需要が存在するが、本形態はこの需要に即するものとなる。この点、前述した特

50

許文献 1 のリン酸カルシウム多孔体の製造方法は、製造物に備わる大径の開気孔分布に偏りが生じるおそれがある。また特許文献 2 は起泡剤を使用するものであるため、気孔の孔径を複数種とすることができず、複数種にしようとする発想自体もない。

【 0 0 1 6 】

気孔率（気孔の容積 / 多孔質セラミックスの容積 × 1 0 0（％））が 4 0 ～ 9 0 % なので、血管や細胞などの伸展、栄養分やたんぱく質などの流動、吸着がストレスなく行われると考えられる。

【 0 0 1 7 】

また、気孔に占める開気孔の割合が 8 0 % 以上であれば、開気孔率（開気孔の容積 / 多孔質セラミックスの容積 × 1 0 0（％））を従来と同程度、又はそれ以上にすることができ、多孔質セラミックスの強度を所定に保つことができ、需要に沿うものとなる。

10

【 0 0 1 8 】

さらに、気孔が連続した空孔（開気孔）が存在すると、血管や細胞、栄養分、たんぱく質などに、より対応可能となる。

【 0 0 1 9 】

また、気泡助剤にセルロース繊維を用いると、これら気泡助剤は気泡が破泡するなどして消失するのを抑制する効果（破泡の抑制効果）があると発明者は推測している。すなわち、気泡助剤を混ぜ合わせることで気泡が消失し難く、形成された気泡の形状が長時間維持される効果がある。おそらく、気泡助剤が、気泡を形成する界面活性剤分子相互が流動するのを抑制する働きをしているためと思われる。つまり、泡膜に気泡助剤が多数付着し、破泡を抑制する。なお、気泡助剤にセルロース繊維を用いると、前述の効果のほか、小径の開気孔や微小径の開気孔が形成される効果もあると考えられる。

20

【 0 0 2 0 】

大径の開気孔は主に気泡から形成されたもの、微小径の開気孔は主にセルロースナノファイバーの消失の結果、形成されたものと推測される。また、小径の開気孔は主にセルロース繊維やセルロースナノファイバー群の消失の結果、形成されたものと推測される。小径の開気孔や微小径の開気孔は、気泡剤由来の気泡から形成された大径の開気孔に比べて孔径が均一化している。微小径から大径まで複数種の開気孔を有するため、骨補填材の使用用途に適するものである。

【 0 0 2 1 】

さらに、焼結によるセルロース繊維単体の消失や、セラミックス原料相互の固着化により形成されたと推測される微小径の開気孔は、薬剤や組織液が侵入、固定化されて、多孔質セラミックスの自家骨化に寄与する。

30

【発明の効果】

【 0 0 2 2 】

本発明によると、骨補填材等の需要にも即する多孔質セラミックスになる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 3 】

【図 1】 - T C P の S E M 像である。

【図 2】セルロースナノファイバーの S E M 像である。

40

【図 3】多孔体の X R D パターンである。

【図 4】多孔体の F T - I R スペクトルである。

【図 5】多孔体の S E M 像である。

【図 6】多孔体の S E M 像である。

【図 7】多孔体の S E M 像である。

【図 8】多孔体の S E M 像である。

【図 9】気泡力試験を表す図である。

【図 1 0】気泡力試験を表す図である。

【図 1 1】乾燥体の S E M 画像である。

【図 1 2】多孔体の S E M 像である。

50

【図 1 3】多孔体の SEM 像である。

【図 1 4】多孔体の SEM 像である。

【図 1 5】多孔体の SEM 像である。

【図 1 6】気孔の概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

次に、本発明を実施するための形態を説明する。なお、本実施の形態は本発明の一例である。本発明の範囲は、本実施の形態の範囲に限定されない。

【0025】

(製造方法)

本形態の多孔質セラミックスの製造方法においては、まず、セラミックス原料と気泡助剤とを混合する。

【0026】

セラミックス原料としては、例えば、アルミナ、ジルコニア、ムライト、コーディエライト、チタニア、サイアロン、カーボン、炭化珪素、窒化珪素、スピネル、アルミン酸ニッケル、チタン酸アルミニウム、リン酸カルシウム等の中から 1 種又は 2 種以上を選択して使用することができる。ただし、本形態の多孔質セラミックスを骨補填材として使用する場合には、リン酸カルシウムを使用するのが好ましい。

【0027】

リン酸カルシウムとしては、例えば、ハイドロキシアパタイト、リン酸三カルシウム、第二リン酸カルシウム、リン酸四カルシウム、リン酸八カルシウム、リン酸カルシウム系ガラス等の中から 1 種又は 2 種以上を選択して使用することができる。ただし、型リン酸三カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) (以下、単に「TCP」とも言う。) を使用するのが特に好ましい。

【0028】

セラミックス原料は、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粉末状であるのが好ましく、平均粒径 $0.3 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ の粉末状であるのがより好ましい。

【0029】

TCP の粉末は、次の方法によって製造すると好適である。

まず、炭酸カルシウム (CaCO_3) 及びリン酸水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) に純水を加え、ボールミル、ニーダー等の混合機を使用する等して混合する。この混合は、例えば、24 ~ 48 時間行くと好適である。また、純水は、必要により 70 ~ 90 °C に加温しておくとも好適である。

【0030】

次に、この混合により得られた混合物を乾燥する。この乾燥は、例えば、60 ~ 70 °C で行くと好適である。また、この乾燥は、24 ~ 48 時間行くと好適である。

【0031】

この乾燥により得られた乾燥体は、いったん粉砕する。この粉砕は、平均粒径が、例えば、 $0.3 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ となるまで行くと好適である。この粉砕は、例えば、メノウ乳鉢、自動乳鉢、スタンプミル、乾式ボールミル、ハンマーミル等の粉砕器具を使用して行うことができる。

【0032】

次に、この粉砕により得られた粉砕物を仮焼する。この仮焼は、例えば、700 ~ 800 °C で行くと好適である。この際、昇温速度は、例えば、3 °C / 分とすることができる。この仮焼は、8 ~ 24 時間行くと好適である。

【0033】

この仮焼により得られた仮焼体は、再度粉砕する。この粉砕は、平均粒径が、例えば、 $0.3 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ となるまで行くと好適である。この粉砕も前述した粉砕器具を使用して行うと好適である。

【0034】

10

20

30

40

50

以上のようにして、粉末状の - T C P が得られる。

【 0 0 3 5 】

一方、セラミックス原料と混合する気泡助剤としては、例えば、繊維幅が異なる複数種のセルロース繊維、あるいはセルロース繊維及びセルロース繊維の凝集物を使用することができる。なお、セルロース繊維は熱分解性を有し、加熱すると気化する等して消失する特性を有する。

【 0 0 3 6 】

ここで、「繊維幅が異なる複数種のセルロース繊維」の意味について、説明を加える。本形態において繊維幅が異なる複数種のセルロース繊維とは、平均繊維幅が所定の範囲内にあるセルロース繊維を 1 種類としてカウントし、平均繊維幅がこれとは異なる範囲内にあるセルロース繊維を他の 1 種類としてカウントし、このような前提のもと、セルロース繊維が複数種類となる場合を意味する。

10

【 0 0 3 7 】

繊維幅が異なる複数種のセルロース繊維の例としては、例えば、平均繊維幅が 1 0 ~ 5 0 μm であるパルプ等のセルロース繊維と、リファイナーにかける等して平均繊維幅が 0 . 5 ~ 5 0 μm 、好ましくは 0 . 5 ~ 2 . 0 μm とされたセルロース繊維と、更に高圧ホモジナイザーにかける等して平均繊維幅が 0 . 1 μm 以下とされたセルロースナノファイバー (C N F) との混在物を例示することができる。

【 0 0 3 8 】

セルロースナノファイバーを含めセルロース繊維の原料としては、広葉樹、針葉樹等を原料とする木材パルプ、ワラ・バガス等を原料とする非木材パルプ、回収古紙、損紙等を原料とする古紙パルプ (D I P) 等の中から 1 種又は 2 種以上を選択して使用することができる。

20

【 0 0 3 9 】

ただし、不純物の混入を可及的に避けるために、木材パルプを使用するのが好ましい。木材パルプとしては、例えば、広葉樹クラフトパルプ (L K P)、針葉樹クラフトパルプ (N K P) 等の化学パルプ、機械パルプ (T M P) 等の中から 1 種又は 2 種以上を選択して使用することができる。なお、広葉樹クラフトパルプは、広葉樹晒クラフトパルプであっても、広葉樹未晒クラフトパルプであっても、広葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。同様に、針葉樹クラフトパルプは、針葉樹晒クラフトパルプであっても、針葉樹未晒クラフトパルプであっても、針葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。また、機械パルプとしては、例えば、ストーングランドパルプ (S G P)、加圧ストーングランドパルプ (P G W)、リファイナーグランドパルプ (R G P)、ケミグランドパルプ (C G P)、サーモグランドパルプ (T G P)、グランドパルプ (G P)、サーモメカニカルパルプ (T M P)、ケミサーモメカニカルパルプ (C T M P)、リファイナーメカニカルパルプ (R M P)、漂白サーモメカニカルパルプ (B T M P) 等の中から 1 種又は 2 種以上を選択して使用することができる。

30

【 0 0 4 0 】

セルロースナノファイバーは、以上の原料を微細化 (解 繊) することで得ることができる。当該解繊に先立っては、化学的手法によって前処理することもできる。化学的手法による前処理としては、例えば、酸による多糖の加水分解 (酸処理)、酵素による多糖の加水分解 (酵素処理)、アルカリによる多糖の膨潤 (アルカリ処理)、酸化剤による多糖の酸化 (酸化処理)、還元剤による多糖の還元 (還元処理) 等を例示することができる。

40

【 0 0 4 1 】

解繊に先立ってアルカリ処理すると、パルプが持つヘミセルロースやセルロースの水酸基が一部解離し、分子がアニオン化することで分子内及び分子間水素結合が弱まり、解繊におけるセルロース繊維の分散が促進される。

【 0 0 4 2 】

アルカリ処理に使用するアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、アンモニア水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラ

50

エチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム等の有機アルカリ等を使用することができる。ただし、製造コストの観点からは、水酸化ナトリウムを使用するのが好ましい。

【0043】

解繊に先立って酵素処理や酸処理、酸化処理を施すと、セルロースナノファイバーの保水度を低く、結晶化度を高くすることができ、かつ均質性を高くすることができる。この点、セルロースナノファイバーの保水度が低いと乾燥し易くなり、セラミックス原料及びセルロースナノファイバーの混合物を乾燥する際にセラミックス原料にひび割れ等が生じるのを防ぎ易くなる。このような観点から、セルロースナノファイバーの保水度は、500%以下であるのが好ましく300~480%であるのがより好ましい。なお、保水度は、原料の選定、前処理、解繊等で任意に調整することができる。

10

【0044】

一方、酵素処理や酸処理、酸化処理によると、パルプが持つヘミセルロースやセルロースの非晶領域が分解され、結果、微細化処理のエネルギーを低減することができ、繊維の均一性や分散性を向上することができる。繊維の均一性は、気孔の均一性に直結する。また、以上の前処理により、結晶領域の繊維全体に占める割合が上がるため、セルロースナノファイバーの分散性が向上する。ただし、前処理は、セルロースナノファイバーのアスペクト比を低下させるため、過度の前処理は避けるのが好ましい。

【0045】

原料の解繊は、例えば、ピーター、高圧ホモジナイザー、ホモジナイザー、グラインダー、摩砕機等の臼式摩擦機、単軸混練機、多軸混練機、ニーダーリファイナー、ジェットミル等を使用して原料を叩解することによって行うことができる。ただし、リファイナーやジェットミルを使用して行うのが好ましい。

20

【0046】

セルロースナノファイバー結晶化度は、50%以上であるのが好ましく、55%以上であるのがより好ましい。また、セルロースナノファイバーの結晶化度は、90%以下であるのが好ましく、86%以下であるのがより好ましい。セルロースナノファイバーの結晶化度が以上の範囲内であれば、セルロースナノファイバーを気泡助剤として使用するにおいて好適なものとなる。なお、結晶化度は、例えば、原料の選定、前処理、解繊等で任意に調整することができる。

30

【0047】

また、セルロースナノファイバーのパルプ粘度は、1.5cps以上であるのが好ましく、2.0cps以上であるのがより好ましい。パルプ粘度が以上の範囲内であれば、セルロースナノファイバーを気泡助剤として使用するにおいて好適なものとなる。

【0048】

セルロースナノファイバーを水に分散して得られるスラリー（濃度1%）のB型粘度は、1~10000cpsが好ましく、5~8000cpsがより好ましく、100~10000cpsが特に好ましい。セルロースナノファイバースラリーのB型粘度を以上の範囲内にすると、セラミックス原料との混合や、混合物の乾燥、成形加工等が容易になる。

【0049】

一方、大きな径の気孔（大気孔）を形成するためには、例えば、気泡剤を使用することが考えられるが、更に分散剤等の添加剤の量をコントロールして開気孔の径が大きくなるようにすることも考えられる。また、より大きな径の気孔を形成するためには、セルロース繊維の凝集物の使用も考えられる。ただし、セルロース繊維の凝集物を使用するよりも、気泡剤を使用する方が好ましい。気泡剤を使用する方が、開気孔となり易く、また、径の大きさが均一化し易くなる。大径の開気孔の孔径は、20~600μm、好ましくは50~400μmとするとよい。20μmより小さいと細胞進展の良好な足場となり難い。600μmより大きいと細胞進展の際、デッドスペースが生ずるおそれがある。

40

【0050】

なお、大気孔は、大径の開気孔及び大径の開気孔を含めた概念であり、小気孔は、小径の

50

開気孔及び小径の開気孔を含めた概念であり、微小気孔は、微小径の開気孔及び微小径の開気孔を含めた概念である。

【 0 0 5 1 】

気泡剤の使用（発泡法）には、多くの経験則が存在するというメリットがある。使用する気泡剤（発泡剤）としては、非イオン性界面活性剤、具体的には、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アルカノールアミド、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール共重合体等の中から１種又は２種以上を選択して使用することができる。また、これらの非イオン性界面活性剤には、酸化エチレンを添加して気泡剤とすることもできる。

10

【 0 0 5 2 】

上記、気泡剤のうちの、非イオン性界面活性剤は、一般にその疎水性と親水性の指針としてHLB値を用いて表現し、HLB値は１０より高いものが好ましい。HLB値が８より少ないと、同非イオン性界面活性剤の疎水性が強くなり、水スラリー系では発泡し難く、所望の気孔率を備えた多孔質セラミックスが得られない。

【 0 0 5 3 】

気孔率は、４０～９０％、好ましくは５５～８０％、より好ましくは６５～８０％であるとよい。気孔率がこの範囲を上回ると、多孔質セラミックスの圧縮強度が弱く、同多孔質セラミックスを骨補填材に利用する上で問題となる。また、気孔率がこの範囲を下回ると、同多孔質セラミックスを骨補填材に利用する上で細胞の伸展が良好に行われないおそれがある。

20

【 0 0 5 4 】

特に、ポリオキシエチレンアルキルエーテルは、非常に毒性が弱く、弱起泡性で適度な大きさの泡が多数できるので、多孔質セラミックスの大気孔の孔径が大きくなり過ぎず好適に用いることができる。

【 0 0 5 5 】

通常、セラミックス原料、気泡助剤を混合して、分散剤等を混合した後、ハンドブレンダーやマルチスティックブレンダー等の混合機を使用する等して混合する。この混合は、例えば、５～１０分間行くと好適である。なお、この混合と同時に、混合物に超音波照射させるとより均一に混合され好ましい。

30

【 0 0 5 6 】

- TCP等のセラミックス原料と気泡助剤との混合物には、あるいはセラミックス原料と気泡助剤とを混合するにあたっては、前述の分散剤を添加するとよい。

【 0 0 5 7 】

分散剤としては、水溶性高分子化合物、例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩等のポリアクリル酸誘導体、ポリカルボン酸アンモニウムなどの中から１種又は２種以上を選択して使用することができる。

【 0 0 5 8 】

ただし、分散剤としては、セルロース繊維の分散機能を有し、かつセラミックス原料の分散機能も有する分散剤を使用するのが好適である。このような分散剤としては、ポリアクリル酸アンモニウム（PAA）を使用するのが好ましい。PAAは、気孔形成のために気泡剤を使用する場合においてセラミックス原料の解膠剤として使用されているが、気泡助剤としてセルロース繊維を使用する場合にも有用であることを知見している。

40

【 0 0 5 9 】

ただし、PAAの濃度は高いものとするのが好ましく、好適には１０容量％以上、より好適には２５～４５容量％、特に好適には３０～４０容量％である。濃度を高くするのではなく添加量で分散性を調整してもよい。

【 0 0 6 0 】

３０～４０容量％の分散剤を、例えば、セラミックス原料１００質量部（g）に対して５０～３００ml添加するとよい。５０mlを下回ると、所望の分散性が得られない。３０

50

0 m l を上回ると次いで行う乾燥の負荷が上がり、乾燥時間を長くするか、乾燥温度を高くする必要が生じる。しかるに、これらの対応によると、セラミックス原料が収縮し易くなり、ひび割れが生じる原因となる。

【 0 0 6 1 】

一方、P A A の濃度が高過ぎると、得られる多孔質セラミックスがぼろぼろになり易くなる。

【 0 0 6 2 】

以上、セラミックス原料、気泡助剤、及び分散剤を混合して得られた混合物に、気泡剤を混合して、ハンドブレンダーやマルチスティックブレンダー等の混合機を使用する等して混合する。この混合は、例えば、5 ~ 1 0 分間行うと好適である。なお、この混合と同時に、混合物に超音波照射させるとより均一に混合され好ましい。この混合により気泡形成体が形成される。形成された気泡の概念図を図 1 6 (a) に示す。気泡は気体が内包されてほぼ球形を成し、気泡を形成する曲面は疎水性部分の気泡剤 3 0 からなり、この気泡剤 3 0 の親水性部分に気泡助剤 2 0 とセラミックス原料 1 0 が付着されている。

10

【 0 0 6 3 】

次に、この混合により得られた気泡形成体は、異常に大きく発砲した気孔を取り除くためにタッピングを行った後、低温で乾燥する。乾燥温度は、例えば 3 5 ~ 7 0 、好適には 4 0 ~ 6 0 である。また、乾燥時間は、例えば 2 ~ 5 日、好適には 3 日である。この点、本形態においてはセルロースナノファイバーを使用することで、微小孔径の開気孔を形成することができる仕様になっており、穏やかな乾燥が適する。なお、この乾燥を急激に行うと、セラミックス原料のひび割れの原因となる。

20

【 0 0 6 4 】

ここで、気泡助剤を用いずに、セラミックス原料、気泡剤（非イオン界面活性剤）、及び分散剤を混合して得た気泡形成体を乾燥させると、気孔の分布に偏りが発生する。すなわち、大気孔が、混合物の上部に多く分布し、下部に少なく分布する。これは、次のように考えられる。上記混合物中に存在する気泡の気液界面が非イオン性界面活性剤で構成されると、気泡外面が親水性になる。この混合物が乾燥する間に、親水性の気泡がこの混合物(水スラリー系混合体)中で浮き上がったたり、破泡したりする。

【 0 0 6 5 】

一方で、さらに気泡助剤が混合されて得られた混合物では、気泡助剤によって、気泡の浮き上がりが抑制されたり、破泡が抑制され（気泡の形状が維持され）たり、大きな気泡の形成が促進されたりする。これは気泡助剤のもつ親水性と気泡剤(非イオン界面活性剤)の親水性との相互作用が影響していると考えられる。

30

【 0 0 6 6 】

また、気泡助剤の添加量を変えることで、大気孔の孔径を制御することができる。親水性の気泡助剤の添加量を多くすることによって、親水性の気孔表面の表面積が増えて生成する気孔径が小さくなったものと考えられる。

【 0 0 6 7 】

気泡助剤の添加量は、セラミックス原料 1 0 0 質量部に対して、1 ~ 2 0 0 質量部、好ましくは 1 0 ~ 1 5 0 質量部、より好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 質量部混合させるとよい。1 質量部よりも少ないと、破泡の抑制効果が乏しい。2 0 0 質量部よりも大きいと、混合物中における気泡助剤の分散性が悪化する。

40

【 0 0 6 8 】

乾燥によって得られた乾燥体は、焼結する。この焼結は、二段以上の複数段（段階）で行うのが好ましく、四段で行うのがより好ましい。焼結を四段で行う場合は、第 1 温度が 1 5 0 ~ 2 0 0 （好適には 1 6 0 ~ 1 8 0 ）で 2 ~ 6 時間の焼結と、これに次ぐ第 2 温度が 2 5 0 ~ 3 5 0 （好適には 2 8 0 ~ 3 2 0 ）で 2 ~ 6 時間の焼結と、続く第 3 温度が 3 5 0 ~ 4 5 0 （好適には 3 8 0 ~ 4 2 0 ）で 2 ~ 6 時間の焼結と、その後、第 4 温度が 9 5 0 ~ 1 1 0 0 （好適には 1 0 0 0 ~ 1 0 5 0 ）で 0 . 5 ~ 2 4 時間の焼結とであると好適である。この形態によると、第 1 温度 ~ 第 3 温度の焼結においては主に

50

セルロース繊維等の気泡助剤が気化除去され、第4温度の焼結においてはセラミックス原料が焼結される。段階的に昇温することで気泡助剤等の除去が行われた後に、セラミックス原料が焼しまっていくために、大きな径の気孔、小さな径の気孔が確実に形成される。

【0069】

仮に、段階的に昇温させて焼結させずに、高温で一気に気泡助剤を除去してしまうと、セラミックス原料のひび割れ等が発生する原因となる。なお、昇温速度は、例えば、1～5 /分とすることができる。

【0070】

(多孔質セラミックス)

以上のようにして製造された本形態の多孔質セラミックスは、多数の気孔を有する。製造された多孔質セラミックスにおける気孔の概念図を図16(b)に示す。気孔は、その外周面がセラミックス11で形成されてなる。焼結により、気泡助剤や気泡剤は消失する。製造された多孔質セラミックスは、全体に亘って、実質均一に大気孔(大径の開気孔、大径の閉気孔の少なくともいずれか一方)が分布した形態となる。当該気孔として開気孔及び閉気孔が存在する。なお、前述した特許文献2には、焼結品は全て閉気孔のない開気孔であった旨の記載が存在する。しかしながら、本発明者等は、気泡助剤として気泡剤を使用した従来の方法(発泡法)によると、閉気孔率が30%程度にもなることを知見している。

【0071】

一方、本形態の多孔質セラミックスは、気孔に占める開気孔の割合が80%以上(好適には90%以上)であり、気孔に占める閉気孔の割合は20%以下(好適には10%以下、より好適には5%以下)に抑えられている。このように開気孔の割合を高くすることで、気孔率(全気孔の容積/多孔質セラミックスの容積×100(%))を極端に高くすることなく、開気孔率(開気孔の容積/多孔質セラミックスの容積×100(%))を従来と同程度、又はそれ以上とすることができる。したがって、多孔質セラミックスの強度が低下するおそれがない。この点、例えば、骨補填材の場合であれば、骨補填材は骨欠損部に補填され、当該骨欠損部が修復されるまでの初期段階においては骨欠損部の補強を行い、骨欠損部の修復後においては生体骨に吸収される。したがって、骨補填材の強度は、極めて重要である。また、このように開気孔率を高くできると、次いで説明するように、ミクロ開気孔及びマクロ開気孔の併存が可能になる。

【0072】

本形態の多孔質セラミックスは、開気孔として、孔径が所定の範囲内にある大径の開気孔と、孔径が大径の開気孔よりも小径である微小径の開気孔とが併存している。このように大径の開気孔と微小径の開気孔とを併存させることで、例えば、本形態の多孔質セラミックスを骨補填材として利用する場合においては、血管や細胞等と栄養分やたんぱく質等との両方に対応した多孔質セラミックスとなる。なお、微小径の開気孔の孔径は、1μm以下、好ましくは0.5μm以下である。

【0073】

本形態の多孔質セラミックスの開気孔率は、好ましくは55%以上、より好ましくは65%以上である。本形態のセラミックス原料は、上記したように閉気孔の割合を低く抑えているため、このような高い開気孔率にしたとしても強度の点で問題を生じるおそれが極めて少ない。

【0074】

本形態の多孔質セラミックスは、より好適には、開気孔として、大径の開気孔と、大径の開気孔と微小径の開気孔の中間の範囲である小径の開気孔が併存する。この形態においては、微小径の開気孔、小径の開気孔、及び大径の開気孔の3種類となり、例えば、本形態の多孔質セラミックスを骨補填材として利用する場合においては、より需要に即したものとなる。小径の開気孔の孔径は、好ましくは1.0超～10.0μm、より好ましくは1.0超～2.0μmである。

【0075】

10

20

30

40

50

本形態の多孔質セラミックスは、立方体（例えば、一辺 1 c m。）、直方体（3 ~ 4 × 3 ~ 4 × 2 c m）等の六面体、球体等として提供することができる。この大きさの多孔質セラミックスを得るにあたっては、例えば、大きな多孔質セラミックスを製造し、適宜の大きさに切り出すとよい。大きく製造し、小さく切り出す方が、多孔質セラミックが均質化する。

【 0 0 7 6 】

（用途）

本形態の多孔質セラミックスは、好適には骨補填材として利用することができる。ただし、骨補填材等の生体材料としてのほか、例えば、フィルター、燃料電池やガス・湿度センサー等の電極、触媒担体、断熱材、経口投与薬、加工食品、飲料、各種吸着カラム材、化粧料、歯磨剤、消臭剤、脱臭剤、入浴剤、洗顔剤、シャンプー、トイレタリー用品等の添加剤などとしても利用することができる。

10

【 0 0 7 7 】

（その他）

本明細書において開気孔とは、多孔質セラミックスの表面から連通する気孔をいう。他方、閉気孔とは、多孔質セラミックスの内部に存在する気孔であり、多孔質セラミックスの表面から連通しない気孔をいう。したがって、本形態の多孔質セラミックスを骨補填材として利用する場合においては、開気孔が重要な役割を果たす。

【 0 0 7 8 】

本明細書において開気孔率は、アルキメデス法で測定した値である。また、閉気孔率（（閉気孔の容積 / 多孔質セラミックスの容積）× 1 0 0（％））は、気孔率から開気孔率で引いた値であり、気孔率はアルキメデス法で求めたかさ比重と計算密度（理論密度）とを用いて計算した値である。

20

【 0 0 7 9 】

本明細書において骨補填材とは、生体のインプラント材として骨、歯、歯根等の補填用に使用する多孔質セラミックスをいう。

【 0 0 8 0 】

本明細書においてセルロースナノファイバーを含むセルロース繊維の平均繊維幅（径）は、次のようにして測定した値である。

まず、固形分濃度 0 . 0 1 ~ 0 . 1 質量 % のセルロース繊維の水分散液 1 0 0 m l をテフロン（登録商標）製メンブレンフィルターでろ過し、エタノール 1 0 0 m l で 1 回、t - ブタノール 2 0 m l で 3 回溶媒置換する。次に、凍結乾燥し、オスミウムコーティングして試料とする。この試料について、構成する繊維の幅に応じて 5 0 0 0 倍、1 0 0 0 0 倍又は 3 0 0 0 0 倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡 S E M 画像による観察を行う。具体的には、観察画像に二本の対角線を引き、対角線の交点を通過する直線を任意に三本引く。さらに、この三本の直線と交錯する合計 1 0 0 本の繊維の幅を目視で計測する。そして、計測値の中位径を平均繊維幅とする。

30

【 0 0 8 1 】

本明細書において結晶化度は、J I S - K 0 1 3 1（1 9 9 6）の「X線回折分析通則」に準拠して、X線回折法により測定した値である。なお、セルロース繊維は非晶質部分と結晶質部分とを有し、結晶化度はセルロース繊維全体における結晶質部分の割合を意味する。

40

【 0 0 8 2 】

本明細書においてパルプ粘度は、J I S - P 8 2 1 5（1 9 9 8）に準拠して測定する。なお、パルプ粘度が高いほどセルロース繊維の重合度が高いことを意味する。

【 0 0 8 3 】

本明細書においてセルロースナノファイバースラリー（1 %）の B 型粘度は、J I S - Z 8 8 0 3（2 0 1 1）の「液体の粘度測定方法」に準拠して測定した値である。

【 0 0 8 4 】

本明細書において保水度は、J A P A N T A P P I N o . 2 6 : 2 0 0 0 に準拠した保

50

水度の測定法により、測定した値である。

【0085】

本明細書において気孔の孔径は、SEM画像から気孔を任意に100個選び、その気孔径を円形の直径として目視で測定し、平均したものである。

【実施例】

【0086】

次に、本発明の実施例について説明する。

【0087】

<実験1>

- T C P 粉末及びセルロースナノファイバー (C N F) から多孔質セラミックス (多孔体) を製造し、得られた多孔体に存在する気孔の平均孔径や、開気孔率、閉気孔率、及び嵩密度を測定する実験を行った。この実験においては、気泡剤 (ポリオキシエチレンアルキルエーテル (日光ケミカルズ株式会社 N I K K O L B T - 7)) の添加量を変化させた。また、比較実験として - T C P 粉末 (セルロースナノファイバーを混合させないもの) から多孔質セラミックス (多孔体) を製造した。詳細は、次のとおりである。

【0088】

(- T C P 粉末の合成)

- T C P 粉末は、次の手順で合成した。

まず、炭酸カルシウム (0 . 0 7 5 m o l) 及びリン酸水素カルシウム二水和物 (0 . 1 5 m o l) (C a / P = 1 . 5 0) に 8 0 の純水 4 5 0 m l を加え、ボールミル及びジルコニア製ボールを使用して 2 4 時間混合した。次に、この混合物を 7 0 で 2 4 時間乾燥した。得られた乾燥体は、メノウ乳鉢を使用して粉碎し、更に 7 5 0 で 1 0 時間仮焼した。昇温速度は、3 / 分とした。得られた仮焼体は、粉碎して粉末状にした (- T C P 粉末) 。この粉末の S E M 画像を、図 1 に示した。

【0089】

(多孔体の作成)

以上のようにして得られた - T C P の粉末 3 0 g 及びセルロースナノファイバー 3 0 g を混ぜ合わせたものに、30%ポリアクリル酸アンモニウム (P A A) 水溶液 3 0 m l を加え、ハンドブレンダー (マルチハンドブレンダー) を使用して、超音波を照射の下で 5 分混合して第 1 混合物を得た。次いで、ポリオキシエチレンアルキルエーテル (B T - 7) をこの第 1 混合物に添加して、再度マルチハンドブレンダーを使用して、超音波を照射の下で 5 分混合して第 2 混合物 (気泡形成体) を得た。この際、B T - 7 の添加量は、1 . 0 m l (0 . 9 5 g) 、 2 . 0 m l (1 . 9 0 g) 、 3 . 0 m l (2 . 8 5 g) 、 4 . 0 m l (3 . 8 0 g) と変化させた。続いて、この第 2 混合物 (気泡形成体) を角形るつぽに入れ、タッピングした (試料形状 : 6 0 m m × 6 0 m m × タッピング高さ 2 5 m m) 。このタッピングにより、気泡を適度に破泡した。その後、4 0 で 7 2 時間、乾燥した。この乾燥したものについて、四段焼結した。この焼結の工程は、1 8 0 (第 1 温度) で 4 時間、次いで 3 0 0 (第 2 温度) で 4 時間、次いで 4 0 0 (第 3 温度) で 4 時間、次いで 1 0 0 0 で 4 0 分、その後毎分 5 で降温して常温とする工程とした。各段階への昇温速度はいずれも毎分 5 とした。なお、上記第 2 混合物 (気泡形成体) を乾燥したもの (表 1 の実験例 4 の中間生成物) の S E M 画像が図 1 1 である。

【0090】

使用したセルロースナノファイバーの S E M 画像を図 2 に示した。同図に示すセルロースナノファイバー (C F - (4)) は、通常のパルプをリファイナーにかけて得たセルロース繊維について、更にジェットミルに 3 ~ 4 回かけて得たセルロースセルロースナノファイバーである。このセルロースナノファイバーは、平均繊維幅が 0 . 0 6 9 μ m であった。

【0091】

得られた多孔体の X R D パターンを図 3 に、F T - I R スペクトルを図 4 に示した。これらの図から、本実験例のセラミックスは、- T C P であり、ハイドロキシアパタイトではないことが分かる。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 2 】

得られた多孔体のSEM画像を図5～8に示し、得られた多孔体（試験例1～6）の物性を表1に示した。図5（1）は、BT-7を1ml添加した場合を示す。図5（2）は、BT-7を2ml添加した場合を示す。図5（3）は、BT-7を3ml添加した場合を示す。図6（1）は、BT-7を4ml添加した場合を示す。図6（2）は、BT-7を添加しなかった場合を示す。図6（3）は、セルロースナノファイバーを混合せず、BT-7を4ml添加した場合を示す。

【 0 0 9 3 】

図7（1）～（3）のそれぞれのSEM画像は、試験例1～3のそれぞれのSEM画像である。同様に、図8（1）～（3）のそれぞれのSEM画像は、試験例4～6のそれぞれのSEM画像である。

【 0 0 9 4 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	CNF	BT-7	PAA濃度	気孔率 ①	開気孔率 ②	気孔に占める 開孔の割合 ②/①×100	閉気孔率 ③	気孔に占める 閉孔の割合 ③/①×100	かさ密度	平均孔径
	g	-	%	%	%	%	%	%	g/cm ³	μm
試験例 1	30	1	30	69.2	66.3	95.8	2.9	4.2	0.95	397
試験例 2	30	2	30	74.5	70.2	94.2	4.3	5.8	0.78	329
試験例 3	30	3	30	73.4	68.5	93.3	4.9	6.7	0.82	285
試験例 4	30	4	30	75.7	75.1	99.2	0.6	0.8	0.74	223
試験例 5	30	0	30	47.2	47.1	99.8	0.1	0.2	1.62	70
試験例 6	0	4	30	76.5	69.4	90.7	7.1	9.3	0.72	170

【0095】

以上の結果から、気泡剤（BT-7）の添加量を増加させると、気孔の平均孔径が小さくなっていくことが分かる。したがって、気泡助剤としてセルロースナノファイバーを使用し、気泡剤の添加量を変えることで、孔径の異なる複数種の気孔を形成することができると推定することができる。なお、図11のSEM画像の結果から、セルロースナノファイバーを添加したものは、気泡助剤を添加していないものと比べて乾燥体の気孔形成の形状には大きな変化はなかった。

【0096】

<実験2>

10

20

30

40

50

次に、気泡高さ実験を行った。この実験は、BT-7を4ml(3.80g)添加して得た上記第2混合物(気泡形成体)の全量をメスシリンダーに入れ、静置して、時間経過における気泡の高さを測定する実験である。結果を図9、10に示す。図9(1)及び(2)は、セルロースナノファイバーを混合しなかったもの、図9(3)及び(4)はセルロースナノファイバーを混合したものである。図9(1)及び(3)は経過時間が0分のものであり、図9(2)及び(4)は経過時間が60分のものである。図10の図中、横軸は経過時間、縦軸は気泡の高さである。経過時間0分では、図9(1)及び(3)それぞれの気泡の高さは、どちらも168mmであった。セルロースナノファイバーを混合した気泡形成体40は、60分経過してもほとんど気泡の高さが一定であった。一方、セルロースナノファイバーを混合しない気泡形成体50は、時間経過とともに気泡の泡面高さが低くなった。

10

【0097】

この結果より、セルロースナノファイバーが破泡を抑制して気泡の維持を促していることがわかる。

【0098】

<実験3>

- TCP粉末及びセルロースナノファイバー(CNF)から多孔質セラミックス(多孔体)を製造し、得られた多孔体に存在する開気孔率、閉気孔率、及び嵩密度を測定する実験を行った。この実験においては、気泡助剤の添加量を変化させた。詳細は、次のとおりである。

20

【0099】

(-TCP粉末の合成)

-TCP粉末は、実験1と同様の手順で合成した。

【0100】

(多孔体の作成)

以上のようにして得られた-TCPの粉末30g及びセルロースナノファイバーを混ぜ合わせたものに、30%ポリアクリル酸アンモニウム(PAA)水溶液30mlを加え、ハンドブレンダー(マルチハンドブレンダー)を使用して、超音波を照射の下で5分混合して第1混合物を得た。次いで、気泡剤(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)4ml(3.80g)をこの第1混合物に添加して、再度マルチハンドブレンダーを使用して、超音波を照射の下で5分混合して第2混合物(気泡形成体)を得た。この際、セルロースナノファイバーの量を10g、20g、30g、0gと変化させた。用いた気泡剤は、日光ケミカルズ株式会社 NIKKOL BT-7である。続いて、この第2混合物(気泡形成体)を角形るつぼに入れ、タッピングした(試料形状:60mm×60mm×タッピング高さ25mm)。このタッピングにより、気泡を適度に破泡した。その後、40で72時間、乾燥した。この乾燥したものについて、四段焼結した。この焼結の工程は、180(第1温度)で4時間、次いで300(第2温度)で4時間、次いで400(第3温度)で4時間、次いで1000で40分、その後毎分5で降温して常温とする工程とした。各段階への昇温速度はいずれも毎分5とした。

30

【0101】

作成した多孔体自体を回転させないで、高さ方向に3等分に区分(切断)し、上から順に多孔体上部、多孔体中部、多孔体下部とした。

40

【0102】

実験3に使用したセルロースナノファイバーは、実験1と同様のものとした。

【0103】

得られた多孔体のSEM画像を図12~15に示し、得られた多孔体(試験例7~10)の物性を表2に示した。図12は、試験例7であり、セルロースナノファイバー10gを混ぜ合わせた画像である。図12(1)は多孔体上部、図12(2)は多孔体中部、図12(3)は多孔体下部のSEM画像である。

【0104】

50

【表 2】

	CNF	BT-7	PAA濃度	気孔率 ①	開気孔率 ②	気孔に占める 開孔の割合 ②/①×100	閉気孔率 ③	気孔に占める 閉孔の割合 ③/①×100	かさ密度 g/cm ³
試験例 7	g 10	ml 4	% 30	% 75.1	% 72.9	% 97.1	% 2.2	% 2.9	0.76
試験例 8	20	4	30	74.7	69.8	93.4	4.9	6.6	0.78
試験例 9	30	4	30	75.7	75.1	99.2	0.6	0.8	0.74
試験例 10	0	4	30	76.5	69.4	90.7	7.1	9.3	0.72

【0105】

図13は、試験例8であり、セルロースナノファイバー20gを混ぜ合わせたものである。図13(1)は多孔体上部、図13(2)は多孔体中部、図13(3)は多孔体下部のSEM画像である。

【0106】

図14は、試験例9であり、セルロースナノファイバー30gを混ぜ合わせたものである。図14(1)は多孔体上部、図14(2)は多孔体中部、図14(3)は多孔体下部のSEM画像である。

【0107】

10

20

30

40

50

試験例 7 の多孔体上部、多孔体中部、及び多孔体下部各々で、気孔（特に相対的に大きな径の気孔、すなわち大気孔）は実質均一に分布していた。そして、試験例 7 の、多孔体上部よりも多孔体下部の方が、又は、多孔体中部よりも多孔体下部の方が、気孔（特に相対的に大きな径の気孔、すなわち大気孔）の数が極端に少ないということはないことがわかる。試験例 8 及び試験例 9 それぞれの多孔体上部、多孔体中部、及び多孔体下部各々についても、試験例 7 と同様のことがわかる。

【 0 1 0 8 】

また、試験例 7 と試験例 9 を比較すると、試験例 7 に見られる相対的に大きな径の気孔が、試験例 9 では試験例 7 ほど多く見られなかった。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 0 9 】

本発明は、骨補填材等として利用可能な多孔質セラミックスとして利用可能である。

10

20

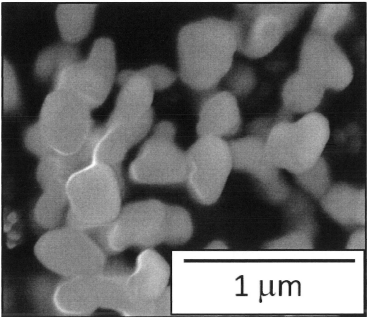
30

40

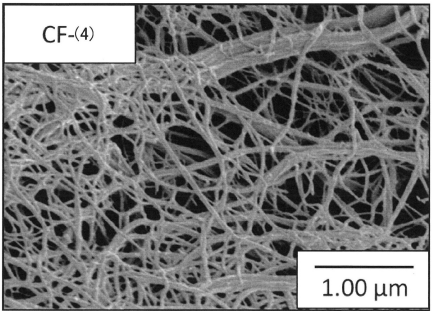
50

【図面】

【図 1】



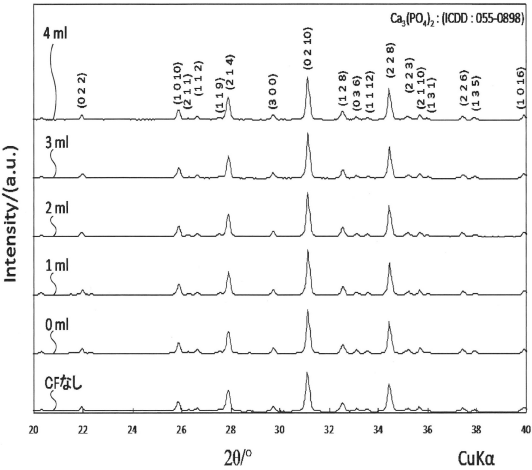
【図 2】



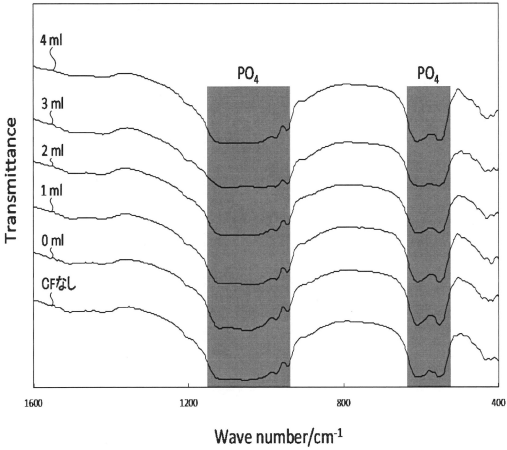
10

20

【図 3】



【図 4】

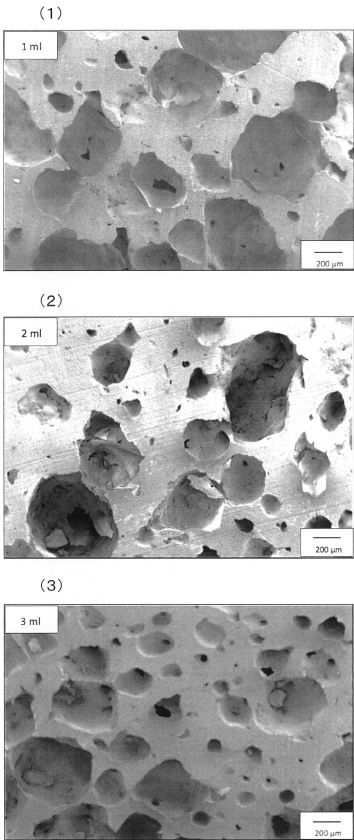


30

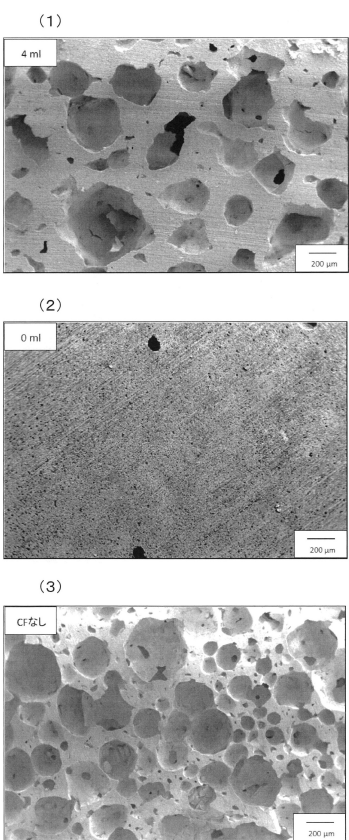
40

50

【図 5】



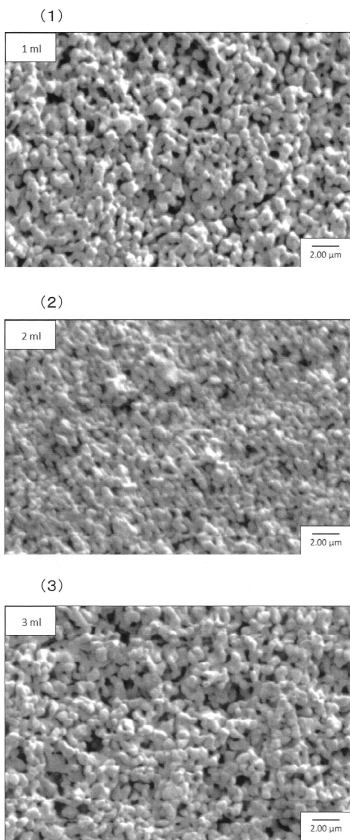
【図 6】



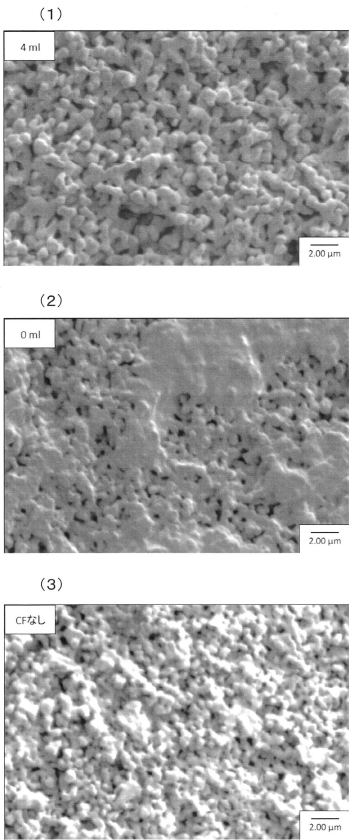
10

20

【図 7】



【図 8】

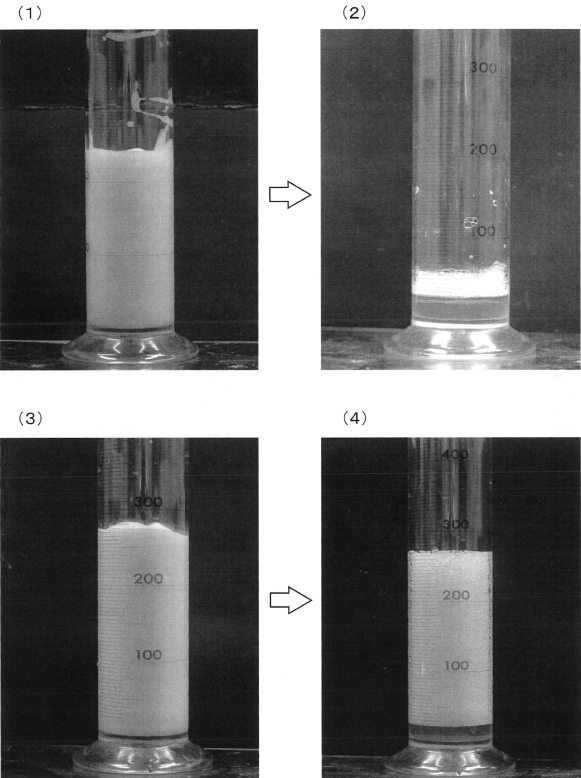


30

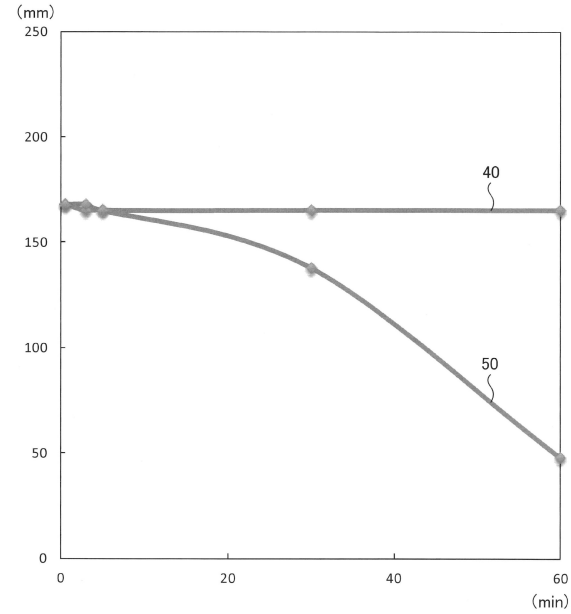
40

50

【 図 9 】



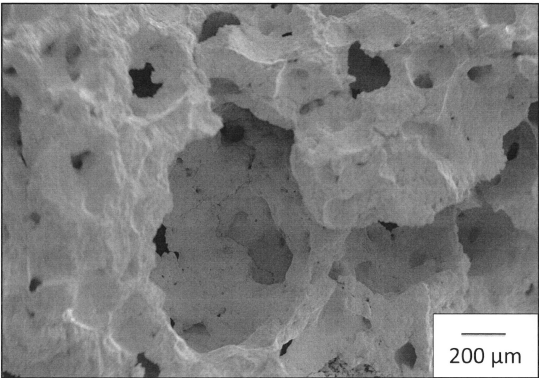
【 図 10 】



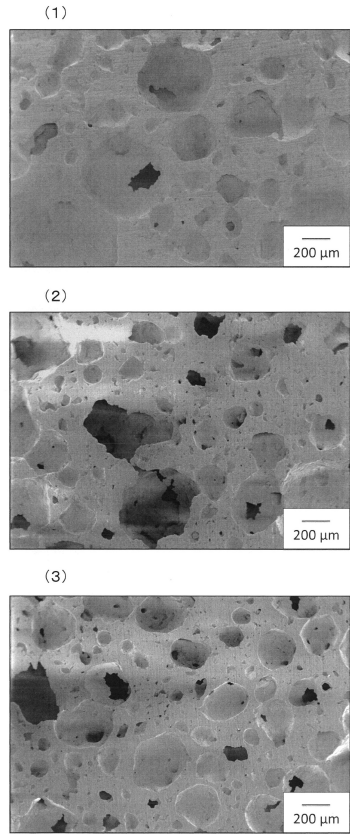
10

20

【 図 11 】



【 図 12 】

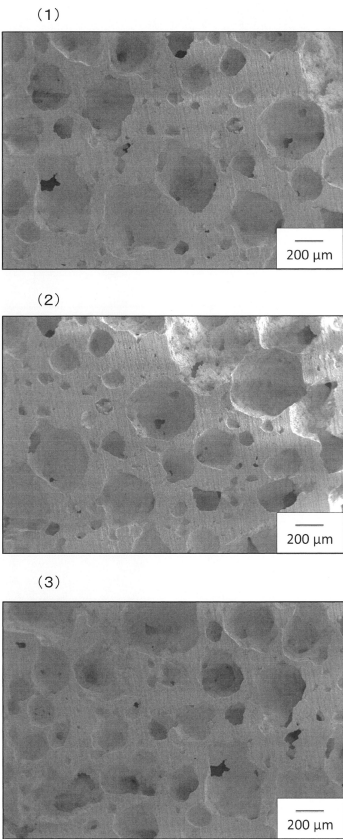


30

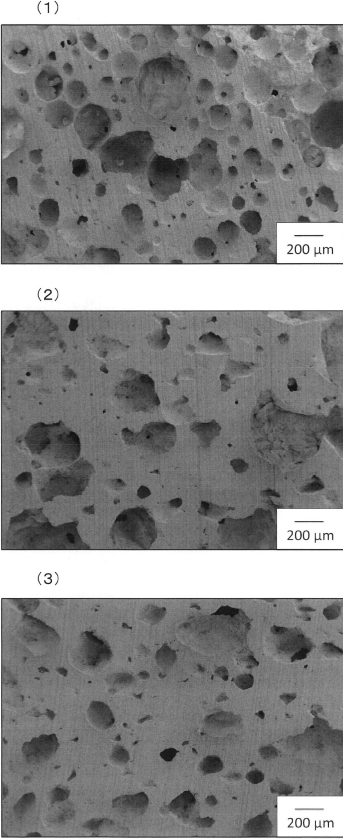
40

50

【図 1 3】



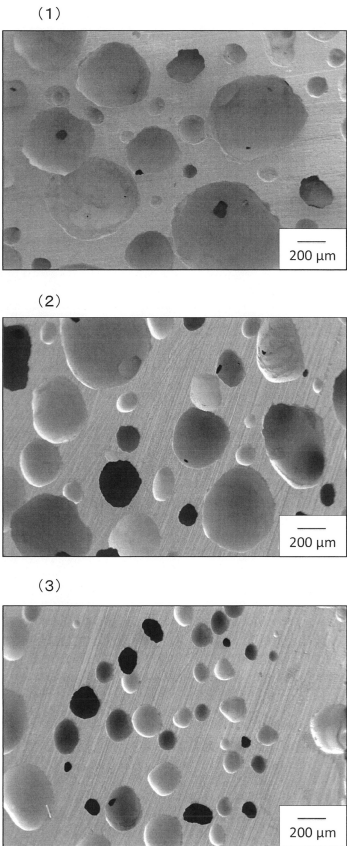
【図 1 4】



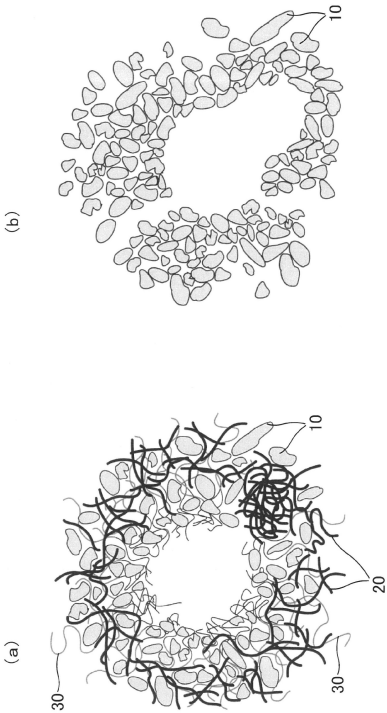
10

20

【図 1 5】



【図 1 6】



30

40

50

フロントページの続き

愛媛県四国中央市三島紙屋町 5 番 1 号 大王製紙株式会社内

審査官 手島 理

- (56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 1 8 4 8 7 8 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 3 9 4 7 1 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 9 0 0 8 3 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 0 8 3 7 4 2 (J P , A)
特開平 0 5 - 2 0 8 8 7 7 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 4 B 3 8 / 0 0
A 6 1 F 2 / 2 8
A 6 1 L 2 7 / 1 0
A 6 1 L 2 7 / 5 6